

Application 10/534,502
Appeal Brief

DOCKET NO: 271729US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF :
JEAN-PIERRE CATINAT, ET AL. : EXAMINER: JOHN MABRY
SERIAL NO: 10/534,502 :
FILED: SEPTEMBER 19, 2005 : GROUP ART UNIT: 1625
FOR: PROCESS FOR THE :
MANUFACTURE OF 1,2-EPOXY-3-
CHLOROPROPANE

APPEAL BRIEF

This is an appeal to the Board of Patent Appeals and Interferences under 35 U.S.C. § 134 from the February 6, 2008, Final Rejection of Claims 11-26 of Application 10/534,502, filed September 19, 2005. A Notice of Appeal was timely filed on July 7, 2008.

STATEMENT OF REAL PARTY IN INTEREST

The real party in interest in this appeal is SOLVAY (SOCIETE ANONYME), having an address of Rue de Ransbeek, 33, BRUSSELS, BELGIUM 1050.

STATEMENT OF RELATED APPEALS AND INTERFERENCES

Appellant/Applicant, Appellant/Applicant's legal representatives, and Appellant/Applicant's assignees, are aware of no appeals, interferences, or judicial proceedings that are related to, directly affect or would be directly affected by, or have a bearing on the decision of the Board of Patent Appeals and Interferences in this appeal. Claims 11-20 on appeal were provisionally rejected for obviousness-type double patenting of subject matter claimed in commonly assigned co-pending Application 10/534,299, filed Nov. 10, 2003 (US 2006/0167288 A1, published July 27, 2006), in view of Gilbeau (U.S. 6,063,941, issued May 16, 2000).

STATEMENT OF JURISDICTION

The Board of Patent Appeals and Interferences (Board) has jurisdiction under 35 U.S.C. § 134. This is an appeal to the Board from the final rejection of pending Claims 11-26, dated February 6, 2008. A Notice of Appeal was timely

filed on July 7, 2008. This Appeal Brief is timely filed on January 7, 2009, with a request for a four (4) month extension of time to file the Appeal Brief.

STATUS OF CLAIMS

Claims 1-10 have been CANCELLED.

Claims 11-26 stand twice REJECTED under 35 U.S.C. § 103(a).

Claims 11-20 were twice REJECTED for obviousness-type double-patenting. The final rejection of Claims 11-20 for obviousness-type double patenting is presently appealed. Although Applicant filed a Terminal Disclaimer with its amendment filed July 7, 2008, which appears to have been entered of record and approved (Advisory Action, dated December 4, 2008, Interview Summary), the Examiner has not expressly withdrawn the final rejection of Claims 11-20 for obviousness-type double-patenting.

STATUS OF AMENDMENTS

Applicant filed an amendment under 37 C.F.R. § 1.116 on July 7, 2008. In an Advisory Action dated December 4, 2008, the Examiner indicated that the amendment was entered. However, the Examiner indicated that the affidavit and other evidence, i.e., the Declaration under 37 CFR § 1.132 of co-inventor Jean-Pierre Catinat, dated July 4, 2008, filed with the amendment, was not entered. With the July 7, 2007, amendment, Applicant also filed a Terminal

Disclaimer of the terminal part of any patent granted on Application 10/534,502 which would extend beyond the expiration date of the full statutory term of any patent issuing from co-pending Application 10/534,299 in order to overcome the final rejection of Applicant's claims for obviousness-type double-patenting of subject matter claimed in co-pending Application 10/534,299. The Examiner entered the amendment and appears to have entered and approved Applicant's Terminal Disclaimer dated and filed July 7, 2008, in response to the obviousness-type double-patenting rejection. Accordingly, Applicant presumes that the obviousness-type double-patenting rejection has been overcome, has been withdrawn, and therefore is moot.

SUMMARY OF THE CLAIMED SUBJECT MATTER

Independent Claim 11, the only independent claim on appeal, is directed to a process of making 1,2-epoxy-3-chloropropane by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide (Specification (Spec.), page 1, lines 1-2). The reaction proceeds in an epoxidation medium comprising at least one liquid phase and in the presence of a catalyst (Spec., p. 1, ll. 17-20; p. 2, ll. 24-36). The catalyst comprises a zeolite (Spec., p. 4, l. 25, to p. 5, l. 14). Throughout the process, the pH of the liquid phase of the epoxidation medium is controlled and maintained during the reaction "at a value of greater than or equal to 1.5 and less than 4.8" (Spec., p. 1, l. 17, to p. 2, l. 18). Applicant unexpectedly

discovered that controlling and maintaining the pH of the liquid phase of the epoxidation medium comprising at least one liquid phase “at a value of greater than or equal to 1.5 and less than 4.8” during the reaction between allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst results in a high level of specificity of the reaction for 1,2-epoxy-3-chloropropane and retention of the catalytic activity of the zeolite catalyst (Spec., p. 1, ll. 10-16; p. 1, l. 28, to p. 2, l. 7; p. 3, ll. 5-9; and pp. 8-9, Tables 1 and 2).

Dependent Claim 15 is argued separately. Claim 15 limits the temperature at which the reaction of independent process Claim 11 is carried out to a range from 45 to 80°C (Specification (Spec.), p. 5, ll. 19-27).

GROUND OF REJECTION TO BE REVIEWED

1. Claims 11-26 stand finally rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Strebel (Strebel, et al., U.S. 6,288,248 B1, issued Sept. 11, 2001) in view of Nakanishi (JP 04-327582, published Nov. 17, 1992) and Gilbeau (U.S. 6,063,941, issued May 16, 2000).
2. Claims 15 stands finally rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Strebel in view of Nakanishi and Gilbeau.
3. Claims 11-20 stand finally rejected for obviousness-type double patenting of the subject matter claimed in co-pending Application 10/534,299 in view of Gilbeau.

ARGUMENT

1. The rejection of Claims 11-26 under 35 U.S.C.
§ 103(a) over Strebelle in view of Nakanishi and Gilbeau

Claims 11-14 and 16-26 stand or fall together. Claim 15 is separately argued in light of the evidence of unexpected results presented in Applicant's Specification.

- A. The Examiner erred in concluding that the claimed
invention is prima facie obvious over the applied prior art

Applicant does not contest the Examiner's findings that:

"Strebelte . . . teach[es] a process for the manufacture of 1,2-epoxy-3-chloropropane (epichlorohydrin) by reaction of allyl chloride with a peroxide compound in the presence of a TS-1 catalyst and a solvent such as methanol (see column 1, line 5 to column 3, line 33)" (OA-1, pp. 9-10, bridging ¶);

"Nakanishi . . . teaches a process for preparation of 1,2-epoxy-3-chloropropane (epichlorohydrin) which is analogous to the claimed process." (OA-1, p. 10, first full ¶); and

"Nakanishi teaches . . . it is desirable to utilize an allyl chloride comprising 1,5-hexadiene content below 0.1 . . . weight % (1000ppm) . . . to prepare high purity epichlorohydrin more efficiently" (OA-1, p. 10, first full ¶).

However, Applicant maintains that the Examiner clearly erred in finding that “[i]t is well known in the art that it is advantageous to control acidity of this reaction at a pH range of, preferably, 2 to 8 as described by Gilbeau . . . (see entire disclosure in particular column 3, lines 34-53)” (OA-1, p. 10, second full ¶; emphasis added) and clearly erred again in finding that “Gilbeau describes that it is advantageous to control acidity of said process at a pH range of, preferably, 2 to 8 (see entire disclosure in particular column 3, lines 34-53)” (OA-2, p. 4, first full sentence; emphasis added). Applicant suggests that the Examiner’s clear error is the foundation for the erroneous conclusion that the invention Applicant claims would have been obvious to a person having ordinary skill in the art in view of the combined prior art teachings.

Neither Strebelle nor Nakanishi indicates that pH is a factor in a process for producing 1,2-epoxy-3-chloropropane comprising reacting allyl chloride and hydrogen peroxide, or in an analogous processes of making 1,2-epoxy-3-chloropropane by reacting allyl chloride and peroxide, in an epoxidation medium comprising at least on liquid phase in the presence of a zeolite catalyst. Applicant cannot find a discussion or mention of pH anywhere in Strebelle or Nakanishi, and the Examiner does not point to one. Rather, the Examiner relies on Gilbeau’s purported teaching that pH is a factor in the reaction Applicant claims, i.e., the Examiner relies on Gilbeau’s purported teaching that pH is a result effective variable in processes for producing 1,2-epoxy-3-chloropropane

by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in an epoxidation medium comprising at least one liquid phase in the presence of a zeolite catalyst and is to be controlled and maintained for optimum retention of catalyst activity and reaction product specificity (OA-1, pp. 11-12, bridging ¶; OA-2, pp. 3-5).

As a matter of fact, Gilbeau describes nothing of the kind. The fact is that Gilbeau describes “a process for the regeneration of catalysts of titanium silicalite type, catalysts which are used in particular in reactions between hydrogen peroxide and an organic coreactant” (Gilbeau, col. 1, ll. 9-12). Gilbeau recognizes that “the activity of these catalysts rapidly falls” (Gilbeau, col. 1, ll. 22-24) during reaction processes for the epoxidation of allyl chloride to epichlorohydrin (Gilbeau, col. 3, ll. 44-56) and must be regenerated before further use (Gilbeau, col. 1, ll. 9-12). Gilbeau describes a zeolite catalyst regeneration process (Gilbeau, col. 1, ll. 34-36 and 51-64). Gilbeau’s invention is a process for regenerating a zeolite catalyst. Gilbeau expressly states (Gilbeau, col. 2, ll. 15-18; emphasis added):

When the spent catalyst has been used in a reaction involving hydrogen peroxide and an organic coreactant, the regeneration treatment is generally carried out in the substantial absence of the organic coreactant. Gilbeau carries out its catalyst “regeneration treatment” at temperatures from 50 to 100°C (Gilbeau, col. 2, ll. 55-56) for a time between 10 minutes to 2 hours

(Gilbeau, col. 2, ll. 64-67). Gilbeau explains (Gilbeau, col. 3, ll. 26-43; emphasis added):

The process according to the invention makes it possible to restore virtually all the initial activity of the catalyst by a treatment of short duration.

It can be advantageous to control the pH during the treatment. This is because this makes it possible to prevent corrosion of the equipment used for the treatment. In addition, this makes it possible, when the catalyst is dispersed in a binder, to prevent attack on the binder by acids released during the treatment. Controlling the pH also makes it possible to limit the decomposition of the oxidizing agent by metals released during the treatment. . . .

We emphasize the phrase “the treatment” in that portion of Gilbeau’s teaching upon which the Examiner specifically relies because that teaching relates exclusively to Gilbeau’s regeneration treatment for regenerating spent zeolite catalyst, i.e., catalyst whose catalytic activity has been spent catalyzing reactions between allyl chloride and hydrogen peroxide. Gilbeau’s teachings to control and maintain pH relates to a distinct process of regenerating the catalytic activity of a zeolite catalyst which has been “spent” during Applicant’s claimed process of preparing epichlorohydrin. In Gilbeau’s distinct catalyst

regeneration treatment process, Gilbeau instructs persons having ordinary skill in the art as follows (Gilbeau, col. 3, ll. 36-43; emphasis added):

Generally, the pH is maintained at a value of at least 2, in particular of at least 4. The pH usually does not exceed 8, preferably 7. This is because alkaline pH values can affect the activity of the catalyst. The treatment is preferably carried out at a pH maintained in the range from 2 to 8, more particularly from 4 to 7. The pH can be controlled by addition of alkali, for example of sodium hydroxide.

Again, Gilbeau's catalyst regeneration treatment process is not the process Applicant claims for preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride with hydrogen peroxide in the presence of a catalyst comprising zeolite.

Thus, neither Strebelles nor Nakanishi nor Gilbeau, nor any combination thereof, teaches that pH is a factor in a process for producing 1,2-epoxy-3-chloropropane comprising reacting allyl chloride and hydrogen peroxide, or in analogous processes of making 1,2-epoxy-3-chloropropane by reacting allyl chloride and peroxide, in an epoxidation medium comprising at least one liquid phase in the presence of a zeolite catalyst. Because no reference or combination of references cited by the Examiner against the patentability of Applicant's claimed process teaches or reasonably suggests that non-alkaline pH is or may be a result effective variable in a process of producing 1,2-epoxy-3-chloropropane comprising reacting allyl chloride and hydrogen peroxide,

persons having ordinary skill in the art would not have been moved thereby to optimize pH in a process for producing epichlorohydrin. A parameter must be recognized as a result-effective variable in a process before persons having ordinary skill in the art would routinely act to optimize that parameter. *In re Antonie*, 559 F.2d 618, 620 (CCPA 1977). Persons having ordinary skill in the art routinely seek “to improve upon what is already generally known.” *In re Peterson*, 315 F.3d 1325, 1330 (Fed. Cir. 2003).

The Examiner has no basis whatsoever for finding that “Gilbeau describes that it is advantageous to control acidity of said process at a pH range, preferably, 2 to 8 (see entire disclosure in particular column 3, lines 34-53)” (OA-2, p. 4, first full sentence; emphasis added) and no basis for stating that controlling and maintaining pH “is deemed merely a matter of judicious selection and routine optimization which is well within the purview of the skilled artisan . . . [and] these types of modifications would have been well within the purview of the skilled artisan and no more than an effort to optimize results” (OA-2, pp. 4-5, bridging ¶¶). The Office has not met its initial burden to establish a prima facie case for unpatentability under 35 U.S.C. § 103. Thus, the Examiner’s final rejection of Claims 11-26 under 35 U.S.C. § 103(a) for obviousness over Strebel in view of Nakanishi and Gilbeau should be reversed.

B. The Examiner erred in granting no weight to
the evidence of record favoring patentability

(1) Prior art of record teaches away from Applicant's invention

In the Amendment filed under 37 C.F.R. § 1.116 on July 7, 2007 (Amendment), in response to the Office Action dated February 6, 2008, Applicant argued that it is error for the Office to decline to consider evidence of record which favors patentability and to weigh that evidence against the evidence of record used to support a conclusion of unpatentability once the Examiner has convinced himself that a prima facie case of obvious has been established. It is improper to selectively consider evidence which favors unpatentability and disregard the evidence to the contrary. *In re Piasecki*, 745 F.2d 1468, 1472 (Fed. Cir. 1984). Evidence favoring patentability generally includes prior art of record that teaches away from the claimed invention in any material respect and evidence of unexpected results. *Pfizer, Inc. v. Apotex, Inc.*, 480 F.3d 1348, 1369 (Fed. Cir. 2007). In this case, the Examiner erred by not considering and/or not granting sufficient weight to (1) prior art teachings of record which would have led persons having ordinary skill in the art away from the claimed invention and (2) the evidence of unexpected results presented in Applicant's original Specification.

In the Office Action dated August 9, 2007, the Examiner acknowledged consideration of WO 99/48882 (AO), dated September 30, 1999; EP 1,072,600 (AP), dated January 31, 2001; and EP 1,085,017 (AQ), dated March 21, 2001,

on the attached Form PTO 1449. In Applicant's Amendment in response thereto (Amendment, pp. 7-8), Applicant argued that those three prior art references provide "examples [which] teach that a decrease in the pH of the reaction medium [in a process for preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst] to a value included in the range claimed according to this invention has the effect of substantially decreasing the selectivity of the epoxidation reaction"

(Amendment, p. 7, second full ¶). Applicant cited examples from each reference of record and explained (Amendment, p. 7, last ¶):

In addition, none of the examples of these references makes it possible to achieve at the same time, a good selectivity of the epoxidation reaction without decreasing the speed/rate of conversion of the hydrogen peroxide. In [WO 99/48882] . . . a decrease in pH from 5.5 to 4.0 has the effect of decreasing the selectivity from 90.7 to 84.0% (Examples 1 and 2). In [EP 1,072,600] . . . a pH of 6.0 for the reaction medium leads to a selectivity of 97.2% and a rate of conversion of hydrogen peroxide of 96% after 30 hours (Example 3), whereas if the pH of the reactiol [sic] medium is decreased to 4.5, these percentages become respectively 80% and 75% (Example 2). In [EP 1,085,017] . . . a pH of 5.46 for the reaction medium leads to a selectivity of 78.4% (Example 12), decreasing to 66.8% when the pH of the reaction medium is decreased to 4.39

(Example 7), the rate of conversion of the hydrogen peroxide being unchanged (58% after approximately 5 hours).

Applicant pointed to examples in all three prior art references of record (WO 99/48882 has an English language Abstract and EP 1,072,600 is written in English). All three references are included in the Evidence Appendix to this Appeal Brief. Examples in all three references teach away from lowering and maintaining the pH of reaction medium below 4.8 during processes of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst. In his first Advisory Action dated November 19, 2008, the Examiner declined to reconsider the evidence. Thereafter, the Examiner entered the amendment but still disregarded the evidence favoring patentability in the references of record to which Applicant pointed (Advisory Action, dated December 4, 2008).

Applicant cannot comment on the extent of the Examiner's consideration of the evidence or the weight the Examiner gave to the evidence favoring patentability in any one or all of the non-applied references of record. The Examiner appears to have disregarded the evidence. To the extent the Examiner disregarded evidence of record favoring patentability, the Examiner erred.

We submit to the Board that the evidence favoring patentability presented in the prior art of record to which Applicant pointed far outweighs Gilbeau's irrelevant teaching to control pH in its distinct process for regenerating zeolite

catalysts. Nevertheless, even considering the distinct process for regenerating zeolite catalysts described by Gilbeau, persons having ordinary skill in the art would have been led further away from employing highly acidic conditions in any analogous process so to (1) prevent equipment corrosion, (2) prevent decomposition of organic reactants, and (3) limit the decomposition of oxidizing agents by metals (Gilbeau, col. 3, ll. 30-36). Gilbeau repeatedly states that the zeolite catalysts used to prepare epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide are “spent” during that reaction process and should be subjected to its new catalyst regeneration process before being reused in the reaction process. Gilbeau’s process solves the “spent” catalyst problem by after-treating the “spent” catalyst. Gilbeau does not suggest preventing the catalyst from losing its activity during the reaction process for producing epichlorohydrin. Applicant claims a process of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst whereby pH is “controlled and maintained at a value of greater than or equal to 1.5 and less than 4.8” whereby the duration of the catalytic activity of the zeolite catalyst greater than the duration of the catalytic activity in a process of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst without controlling and maintaining pH. The Examiner has not explained why persons having ordinary skill in the art would have reasonably expected to be able to extend and/or improve the

duration of the catalytic activity of a zeolite catalyst in a process of preparing epichlorohydrin in light of Gilbeau's teaching when the purpose of Gilbeau's invention relates to a process of regenerating "spent" catalyst?

The Board will undoubtedly recognize that the foundation from which the Examiner raised the appealed patentability rejection is Applicant's own Specification. The Examiner's rejection is based on impermissible hindsight. The Examiner erred in rejecting Applicant's claimed process in view of the prior art. The Board should reverse the appealed rejection.

(2) The Examiner erred granting no weight to the
showing of unexpected results in the Specification

While the Examiner declined to enter the Declaration of Jean-Pierre Catinat under 37 CFR § 1.132 filed with Applicant's Amendment filed July 7, 2008 (Amendment), in response to the Office Action dated February 6, 2008, the objective evidence of unexpected results which supports the non-entered declaration is presented at pages 7-9 and in Tables 1-2 of Applicant's original Specification with a declaration that all statements therein are true or believed to be true. See the declaration following the originally filed Application. It is always proper for the Board to consider object evidence favoring patentability presented in the Specification as originally filed for everything it would have meant to a person having ordinary skill in the art at the time.

Thus, with or without entry of the Catinat Declaration, the evidence presented on pages 7-9 and in Tables 1-2 of Applicant's Specification is of

record, is presumed to be true, and shows that the process Applicant claims whereby pH is “controlled and maintained at a value of greater than or equal to 1.5 and less than 4.8” results in unexpected retention of “high selectivity of the epoxidation reaction without decreasing, or even while increasing, the rate of conversion of the hydrogen peroxide” (Amendment, p. 8). Applicant explained (Amendment, p. 8):

[C]omparison of specification examples 1 and 3 (with adjustment of the pH) with specification examples 2 and 4 (without adjustment of the pH) . . . shows the positive effect of pH adjustment on the selectivity of the epoxidation reaction, while the rate of conversion of the hydrogen peroxide is only very slightly reduced (from 85.1 to 83.3% after 78 hours in examples 1 and 2) or is even improved (rate of 92% after 195 hours with adjustment of the pH in comparison with the same rate of conversion but after only 53 hours without pH adjustment).

The result is unexpected in view of the collective teachings of the prior art. All three references applied against Applicant’s claimed process acknowledge that the zeolite catalyst is “spent” in processes of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and peroxide without controlling and maintaining the pH of the liquid phase. The evidence in Applicant’s Specification shows that the duration of the catalytic activity of the zeolite catalyst is improved in processes of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and peroxide when the

pH of the liquid phase is controlled and maintained “at a value of greater than or equal to 1.5 and less than 4.8” (Claims Appendix, Claim 1). The Examiner’s only response to the showing in Applicant’s Specification has been (OA-2, p. 4, first full ¶):

The Applicants arguments with respect to additional examples and reference to examples in the Specification have been considered but the examiner believes that the prior art references when combined would give one an easy method for obtaining high purity epichlorohydrin product that would inherently overcome the reduced catalyst life problem relied upon by Applicants for patentability. Granting a patent on the discovery of an unknown but inherent function would re-move from the public that which is in the public domain by virtue of its inclusion in, or obviousness from, the prior art.

Applicant has endeavored to explain to the Examiner (Amendment, pp. 5-6) that inherency is not at issue in this case because the process Applicant claims is not described in any single prior art reference, would not have been prima facie obvious in view of the combined prior art disclosures, and accordingly, never would have been in the public domain. The Examiner remains unconvinced. The Examiner argues that once a prima facie case of obviousness is established, and Applicant strongly disagrees that a prima facie case of obviousness has been established in this case, no amount of evidence favoring patentability can

make the prima facie obvious subject matter patentable. The Examiner's argument is erroneous. *See In re Piasecki*, 745 F.2d 1468, 1472 (Fed. Cir. 1984). In this case the evidence favoring patentability far outweighs the evidence the Examiner relies upon to build a case for obviousness.

The Examiner may answer that none of the evidence upon which Applicant relies in support of its arguments that the process claimed is patentable over the applied prior art was presented to the Examiner prior to final rejection. To the contrary, the evidence of unexpected results appeared at pages 5-9 of the Specification from the date Applicant first filed its Application declaring the truth of all statements therein. Moreover, WO 99/48882 (English language Abstract), EP 1,072,600 (English language), and EP 1,085,017 (German language) were all cited in the Form PTO 1449 (List of References Cited By Applicant) attached to the Office Action dated August 9, 2007 (OA-1) and initialed by the Examiner as having been considered. In short, all the evidence of patentability upon which Applicant relies was before the Examiner long before the final rejection and should have been considered by the Examiner before the Final Office Action dated February 6, 2008 (OA-2). That the evidence was and continues to be disregarded is one of the many significant errors by the Examiner in prosecuting this case. The Board should not promulgate error.

The Examiner may also answer that the evidence to which Applicant points in support of patentability is not commensurate in scope with the subject matter claimed and/or is inconsistent with the teaching in the Specification. The Specification teaches that the claimed process is less satisfactory and/or less effective at reaction temperatures outside the range of 45 to 80°C (Spec., p. 5, ll. 19-27). Where, as here, the applied prior art does not recognize that pH is a result effective variable in processes for preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of zeolite catalyst; where, as here, WO 99/48882 (English language Abstract), EP 1,072,600 (English language), and EP 1,085,017 (German language) of record teach away from controlling and maintaining pH “at a value of greater than or equal 1.5 and less than 4.8” (Claim 1); where, as here, the evidence in the Specification shows at the very least that pH is a result effective variable for product selectivity and/or retention of catalytic activity in a process of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst; where, as here, controlling and maintaining pH “at a value of greater than or equal 1.5 and less than 4.8” at a temperature from 45 to 80°C as required by dependent Claim 15 greatly improves the selectivity and retention of catalytic activity as compared to processes of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst wherein pH is not controlled and maintained; and where, as here,

Applicant's Specification teaches that controlling and maintaining pH "at a value of greater than or equal 1.5 and less than 4.8" at a reaction temperature outside the range of 45 to 80°C results in product selectivity which is less satisfactory and retention of catalytic activity which is less reduced as compared to processes of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst wherein pH is controlled and maintained "at a value of greater than or equal 1.5 and less than 4.8" at a reaction temperature in the range of 45 to 80°C; the evidence favoring patentability overwhelms the tenuous evidence to the contrary relied upon by the Examiner. In this case, the Examiner appears to have disregarded all the evidence of record favoring patentability. The Board should reverse the Examiner's rejections.

2. Rejection of Claim 15 under 35 U.S.C. § 103(a)
over Strebelle in view of Nakanishi and Gilbeau

Claim 15 stands rejected under 35 U.S.C. § 103(a) over Strebelle in view of Nakanishi and Gilbeau. As stated herein in paragraph 1B(2) of the Argument, the Examiner may answer that the evidence to which Applicant points in support of patentability is not commensurate in scope with the subject matter claimed and/or is inconsistent with the teaching in the Specification because the Specification teaches that the claimed process is less satisfactory and/or less effective at reaction temperatures outside the range of 45 to 80°C (Spec., p. 5, ll. 19-27). Less satisfactory does not mean unsatisfactory. Less

effective does not mean ineffective. Reduced catalytic activity does not mean “spent”. The Specification teaches that controlling and maintaining pH “at a value of greater than or equal 1.5 and less than 4.8” at a temperature from 45 to 80°C as required by dependent Claim 15 improves the selectivity and retention of catalytic activity as compared to processes of preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in the presence of a zeolite catalyst wherein pH is not controlled and maintained.

Examples 1 and 3 of the Specification were performed in accordance with the invention defined by dependent Claim 1 at temperatures from 45 to 80°C as defined by Claim 15; at 55°C in Example 1 (Spec., p. 7, ll. 25-33) and 65°C in Example 3 (Spec., p. 8, ll. 6-11). Comparative Examples 2 and 4 of the Specification were performed not in accordance with the invention defined by Claim 11 but were performed at temperatures from 45 to 80°C as defined by Claim 15; at 55°C in Example 2 (Spec., p. 7, l. 34, to p. 8, l. 2) and 55°C in Example 4 (Spec., p. 8, ll. 6-11).

Examples 5 and 6 were performed not in accordance with the invention defined by Claim 11 and outside the range of temperatures from 45 to 80°C as defined by Claim 15. Example 5 reports a reaction temperature of 35°C and Example 6 reports a reaction temperature of 55°C (Spec., p. 9, ll. 1-18, and Table 3). As can be seen from the data in Table 3, in a conventional process for preparing epichlorohydrin by reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in

the presence of zeolite catalyst without controlling pH, an increase in the reaction temperature from 35°C to 55°C does not alter product selectivity to any substantial degree. However, the duration of catalytic activity is much more satisfactory and the catalyst is much more effective when the reaction is carried out at a temperature within the range from 45 to 80°C as required by dependent Claim 15. Accordingly, persons having ordinary skill in the art reasonably would have expected to obtain the same or substantially the same degree of product selectivity when controlling and maintaining pH in accordance with the invention as per Examples 1 and 3 “at a value of greater than or equal 1.5 and less than 4.8” relative to the degree of product selectivity obtained when not controlling and maintaining pH in accordance with the invention as per Examples 2 and 4 whether or not the temperature of the reaction is inside or outside the range of 45 to 80°C as required by dependent Claim 15. On the other hand, because the duration of catalytic activity is shown to be less satisfactory outside the range of 45 to 80°C required by dependent Claim 15 than improved inside the range of 45 to 80°C, the improvements achieved in accordance with the process of Claim 15 are much more unexpected than the improvements achieved in accordance with a process of Claim 11 carried out at an unspecified temperature. Accordingly, the process of Claim 15 is patentable for additional unexpected results not achievable by the full scope of the process of Claim 11 which includes reactions outside the range of 45 to 80°C.

Accordingly, the process of Claim 15 is patentable for reasons above and beyond those of the process of Claim 11.

3. The rejection for obviousness-type double-patenting over the claims in Application 10/534,299 in view of Gilbeau has been overcome by the Terminal Disclaimer filed July 7, 2008

In Applicant's Amendment filed July 7, 2008, Applicant filed a Terminal Disclaimer of the terminal part of any patent granted on Application 10/534,502 which would extend beyond the expiration date of the full statutory term of any patent issuing from co-pending Application 10/534,299 to overcome the final rejection of Applicant's Claims 11-20 for obviousness-type double-patenting of subject matter claimed in co-pending Application 10/534,299. In the Advisory Action dated December 4, 2008, the Examiner indicated that the July 7, 2008, amendment and the accompanying Terminal Disclaimer dated July 7, 2008, had been entered and that the standing rejection of Claims 11-26 would be maintained on appeal. In the Interview Summary mailed with the Advisory Action dated December 4, 2008, the Examiner indicated that Applicant's Terminal Disclaimer had been "entered and approved" (Advisory Action, dated December 4, 2008, Interview Summary). Based on the Examiner's last Advisory Action, Applicant presumes the Examiner's rejection of Claims 11-20 for obviousness-type double-patenting has been overcome and is moot.


CONCLUSION

For the reasons stated herein:

1. The rejection of Claims 11-26 under 35 U.S.C. § 103(a) as unpatentable over Strebelle in view of Nakanishi and Gilbeau should be reversed.
2. The rejection of Claim 15 under 35 U.S.C. § 103(a) as unpatentable over Strebelle in view of Nakanishi and Gilbeau should be reversed; and
3. The rejection of Claims 11-20 for obviousness-type double patenting of the subject matter claimed in co-pending Application 10/534,299 in view of Gilbeau is moot.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon



Richard L. Treanor
Registration No. 36,379

Customer Number

22850

Tel: (703) 413-3000
Fax: (703) 413 -2220
www.oblon.com

CLAIMS APPENDIX

Claim 11 (Rejected): A process for the manufacture of 1,2-epoxy-3-chloropropane comprising reacting allyl chloride and hydrogen peroxide in an epoxidation medium comprising at least one liquid phase and in the presence of a catalyst comprising a zeolite, wherein the pH of the liquid phase is controlled and maintained at a value of greater than or equal to 1.5 and less than 4.8.

Claim 12 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein the pH of the liquid phase is maintained at a value from 1.75 to 4.5.

Claim 13 (Rejected): The process according to Claim 12, wherein the pH of the liquid phase is maintained at a value from 2 to 4.2.

Claim 14 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein the allyl chloride comprises less than 2000 ppm of 1,5-hexadiene.

Claim 15 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein the reaction is carried out at a temperature from 45 to 80°C.

Claim 16 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein the amounts of allyl chloride and hydrogen peroxide are such that the molar ratio allyl chloride/hydrogen peroxide is from 2 to 7.

Claim 17 (Rejected): The process according to Claim 21, wherein the solvent comprises methanol.

Claim 18 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein the catalyst comprises TS-1.

Claim 19 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein the catalyst is present in the form of a fluid bed.

Claim 20 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein the reaction is carried out in a loop reactor comprising recirculation of the epoxidation medium.

Claim 21 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein said epoxidation medium further comprises a solvent.

Claim 22 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein said epoxidation medium comprises a single liquid phase.

Claim 23 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein said epoxidation medium comprises two liquid phases.

Claim 24 (Rejected): The process according to Claim 11, wherein said at least one liquid phase comprises water.

Claim 25 (Rejected): The process according to Claim 22, wherein said single liquid phase comprises water.

Claim 26 (Rejected): The process according to Claim 23, wherein a first liquid phase comprises said hydrogen peroxide and a second liquid phase comprises said allyl chloride.

MEANS OR STEP PLUS FUNCTION APPENDIX

There are no claims with means or step plus function language on appeal.

EVIDENCE APPENDIX

The following Patent Publications (Form PTO 1449 - List of References Cited By Applicant) were filed with Applicant's Preliminary Amendment on May 10, 2005 (In the First Office Action dated August 9, 2007, the Examiner initialed the Form PTO 1449 - List of References Cited By Applicant - acknowledging consideration of the references.)

1. WO 99/48882, published September 30, 1999 (French with English language Abstract);
2. EP 1,072,600, published January 31, 2001 (English language).
3. EP 1,085,017, published March 21, 2001 (German language).

Affidavits and Declarations

No secondary evidence in the form of an affidavit or declaration is relied upon in support of findings and arguments in this appeal. The Examiner denied entry of the Declaration of Jean-Pierre Catinat under 37 CFR § 1.132, dated July 7, 2008, which was filed with Applicant's Amendment under 37 CFR § 1.116, filed July 7, 2008,

Other Evidence

No Other Evidence is relied upon in support of the findings and arguments in this appeal.

RELATED PROCEEDINGS APPENDIX

Appellant/Applicant, Appellant/Applicant's legal representative[s], and Appellant/Applicant's assignee[s], are aware of no appeals, interferences, or judicial proceedings that are related to, directly affect or would be directly affected by, or have a bearing on the decision of the Board of Patent Appeals and Interferences in this appeal.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07D 301/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/48882 (43) Date de publication internationale: 30 septembre 1999 (30.09.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP99/01955</p> <p>(22) Date de dépôt international: 20 mars 1999 (20.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 9800231 24 mars 1998 (24.03.98) BE</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CATINAT, Jean-Pierre [BE/BE]; Rue de la Résistance 93, B-7131 Waudrez (BE). STREBELLE, Michel [BE/BE]; Rue Sombre 84, B-1150 Bruxelles (BE).</p> <p>(74) Mandataires: VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR MAKING AN OXIRANE</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN OXIRANNE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for making an oxirane by reacting an olefin with a peroxidized compound in the presence of a catalyst based on zeolite and in the presence of a solvent, wherein the reaction medium pH comprising the olefin, the peroxidized compound, the catalyst, the formed oxirane and the solvent ranges from 4.8 to 6.5.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et en présence d'un solvant, dans lequel le pH du milieu réactionnel comprenant l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de fabrication d'un oxiranne

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base de zéolite. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de 1,2-époxypropane (ou oxyde de propylène) par réaction entre le propylène et le peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par époxydation de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène et en présence d'un catalyseur de type TS-1, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP 0 230 949. Ce procédé connu présente l'inconvénient de conduire, dans certaines conditions, à des sélectivités et/ou des taux de conversion de peroxyde d'hydrogène trop faibles.

L'invention vise à remédier à cet inconvénient en fournissant un procédé de fabrication d'un oxiranne qui présente une sélectivité élevée et/ou un taux de conversion élevé.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et d'un solvant, dans lequel le pH du milieu réactionnel comprenant l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans le pH. En effet, il a été constaté que l'acidité du catalyseur joue un rôle important dans l'obtention d'un bon compromis entre la sélectivité et le taux de conversion du composé peroxydé. En général, une acidité trop élevée conduit à de mauvais résultats. L'acidité du catalyseur est cependant difficile à contrôler au niveau du catalyseur même car des produits qui affectent l'acidité, à savoir des sous-produits formés lors de l'époxydation et des acides entraînés par le recyclage du catalyseur et du solvant et par l'oléfine non convertie, sont facilement adsorbés sur la surface du catalyseur. En outre, ces produits ne sont pas faciles à éliminer lors de la régénération du catalyseur. Il a maintenant été trouvé que le problème d'acidité du catalyseur peut être résolu en maintenant le pH du milieu réactionnel d'époxydation à une valeur d'au moins 4,8, de préférence d'au moins 5. Le pH ne devrait pas dépasser la valeur de 6,5, de préférence 6. Ceci permet en effet

d'obtenir un bon compromis entre la sélectivité et le taux de conversion du composé peroxydé. De bons résultats sont obtenus lorsque le pH du milieu réactionnel est maintenu de 4,8 à 6,5, de préférence de 5 à 6.

Dans le procédé selon l'invention le pH du milieu réactionnel peut être
5 contrôlé par addition d'une base. Cette base peut être choisie parmi les bases solubles dans l'eau. Il peut s'agir de bases fortes. On peut citer à titre d'exemples de bases fortes NaOH, KOH ou des hydroxydes d'ammonium quaternaires de formule générale $NR_4^+OH^-$ (R=alkyle). Il peut également s'agir de bases faibles. Les bases faibles peuvent être inorganiques. On peut citer à titre
10 d'exemples de bases faibles inorganiques NH_4OH , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2HPO_4 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , $KHCO_3$, $LiHCO_3$, K_2HPO_4 . Les bases faibles peuvent aussi être organiques. Des bases faibles organiques qui peuvent convenir sont les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques contenant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone. Les bases faibles donnent
15 de bons résultats. Les bases faibles organiques sont préférées. L'acétate de sodium convient particulièrement bien.

Les composés peroxydés qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les composés peroxydés contenant de l'oxygène actif et capables d'effectuer une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés
20 peroxydés qui peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Dans le procédé selon l'invention, le composé peroxydé est généralement mis en oeuvre en une quantité d'au moins 1 mol par kg de milieu réactionnel, en
25 particulier d'au moins 1,5 mol par kg de milieu réactionnel. La quantité de composé peroxydé est généralement inférieure à 10 mol par kg de milieu réactionnel; elle est habituellement inférieure ou égale à 5 mol par kg de milieu réactionnel, en particulier inférieure ou égale à 3 mol par kg de milieu réactionnel.

Dans le procédé selon l'invention le composé peroxydé est avantageu-
30 sement mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 10 % en poids de composé peroxydé, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de composé peroxydé, en particulier 50 % en poids.

Dans le procédé selon l'invention l'oléfine réagit avec le composé peroxydé
35 en présence du catalyseur et du solvant à une température qui est généralement d'au moins 0 °C, en particulier d'au moins 20 °C. La température est

généralement inférieure à 150 °C; elle est habituellement inférieure ou égale à 70 °C, en particulier inférieure ou égale à 40 °C.

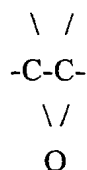
Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut avoir lieu à pression atmosphérique. Elle peut également se dérouler sous pression. Généralement, cette pression n'excède pas 40 bar. Une pression de 20 bar convient bien en pratique.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention contiennent une zéolite, à savoir un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse. La zéolite est avantageusement exempte d'aluminium. Elle contient de préférence du titane.

La zéolite utilisable dans le procédé selon l'invention peut avoir une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite bêta. Les zéolites de type ZSM-5 conviennent bien. Celles présentant une bande d'adsorption infrarouge à environ 950-960 cm⁻¹ sont préférées.

Les zéolites qui conviennent particulièrement bien sont les silicalites au titane. Celles répondant à la formule $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1 et présentant une structure cristalline de type ZSM-5, donnent des résultats particulièrement favorables.

L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique comprenant un groupement répondant à la formule générale :



L'oxiranne contient généralement de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Un oxiranne qui peut être préparé de manière avantageuse par le procédé selon l'invention est le 1,2-époxypropane.

Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention contiennent de 3 à 10 atomes de carbone. Le propylène est préféré.

Le solvant utilisé dans le procédé selon l'invention présente généralement une miscibilité importante avec l'eau. Des solvants qui donnent de bons résultats sont les dérivés organiques aliphatiques contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

On peut citer à titre d'exemple le méthanol.

Le rapport molaire entre la quantité d'oléfine engagée et la quantité de composé peroxydé est généralement supérieur ou égal à 1, en particulier

supérieur ou égal à 1,5. Ce rapport molaire est le plus souvent inférieur ou égal à 20, en particulier inférieur ou égal à 10.

Lors d'essais en continu, le rapport molaire entre la quantité d'oléfine engagée et la quantité de solvant est généralement supérieur ou égal à 0,1, de
5 préférence supérieur ou égal à 0,5. Ce rapport molaire est le plus souvent inférieur ou égal à 50, de préférence inférieur ou égal à 10.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu. En variante, il peut être réalisé en discontinu.

Exemples

10 De l'oxyde de propylène a été fabriqué par réaction entre le propylène et le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur TS-1 et en présence de méthanol. Dans l'exemple 1 donné à titre de comparaison, le pH du milieu réactionnel est maintenu à une valeur inférieure à 4,8. Dans les exemples 2 à 4
15 conformes à l'invention, le pH du milieu réactionnel est maintenu à un pH de 4,8 à 6,5 par addition d'acétate de sodium.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous. Les essais ont été réalisés en batch à une température de 35 °C, avec un débit en propylène de 10 mol/h pour 0,6 mol de peroxyde d'hydrogène ajouté sous forme d'une solution aqueuse contenant 35 % en poids de peroxyde d'hydrogène. La quantité de
20 méthanol mise en oeuvre était de 14,4 mol/mol H₂O₂ (360 ml). Le catalyseur a été mis en oeuvre en une quantité de 6,8 g.

Dans les exemples qui suivent la vitesse de conversion du peroxyde d'hydrogène est exprimée par la constante k de vitesse d'ordre 1 répondant à la relation : vitesse = k x (concentration en H₂O₂). La sélectivité est donnée par le
25 rapport entre la quantité d'oxiranne obtenue divisée par la somme de tous les produits formés.

Tableau 1

Exemple	pH	sélectivité	k (min ⁻¹)
1	4,0	84,0	59
2	5,5	90,7	26
3	6,0	97,4	15
4	6,3	98,1	1,6

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et en présence d'un solvant, dans lequel le pH du milieu réactionnel comprenant
- 5 l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le pH du milieu réactionnel est de 5 à 6.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé peroxydé
- 10 est mis en oeuvre en une quantité de 1 à 10 mol, de préférence de 1,5 à 5 mol, par kg de milieu réactionnel.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé peroxydé est mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse contenant de 10 à 70 % de composé peroxydé, de préférence de 20 à 50 %.
- 15 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction est réalisée à une température de 0 à 150 °C, généralement de 0 à 70 °C, de préférence de 20 à 40 °C.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pH du milieu réactionnel est maintenu dans la zone de 4,8 à 6,5 par
- 20 l'addition d'une base.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel la base est choisie parmi les bases faibles.
- 8 - Procédé selon la revendication 7, dans lequel la base est l'acétate de sodium.
- 25 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la zéolite est du silicalite au titane, de préférence de type TS-1 présentant une structure cristalline de type ZSM-5.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxiranne est le 1,2-époxypropane, l'oléfine est le propylène, le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le solvant est le méthanol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Natl. Application No.

PCT/EP 99/01955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 May 1996 * the whole document, in particular page 4, lines 29-32 * ----	1-10
X	EP 0 757 043 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 5 February 1997 * the whole document, in particular page 2, lines 35-41, and examples 17-19 * ----	1-10
X	EP 0 795 537 A (ENICHEM S.P.A.) 17 September 1997 see the whole document ----- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1999

Date of mailing of the international search report

12/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01955

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHÉ S.P.A.) 5 August 1987 cited in the application * the whole document, in particular page 4, lines 10-23 *	1-10
X	CLERICI M G ET AL: "Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite" JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 140, no. 1, 1 March 1993, pages 71-83, XP000562771 * the whole document, in particular page 75, table 4, and page 77, 2 nd paragraph of the text *	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01955

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 712852 A	22-05-1996	US 5646314 A CA 2162410 A CN 1131152 A JP 8225556 A	08-07-1997 17-05-1996 18-09-1996 03-09-1997
EP 757043 A	05-02-1997	DE 19528219 A BR 9603245 A CA 2182436 A CN 1147510 A JP 9118671 A SG 42428 A US 5675026 A	06-02-1997 28-04-1998 02-02-1997 16-04-1997 06-05-1997 15-08-1997 07-10-1997
EP 795537 A	17-09-1997	IT MI960476 A	12-09-1997
EP 230949 A	05-08-1987	AT 78475 T DE 3780476 A GR 3005253 T JP 2118264 C JP 8016105 B JP 62185081 A US 4824976 A US 4937216 A	15-08-1992 27-08-1992 24-05-1993 06-12-1996 21-02-1996 13-08-1987 25-04-1989 26-06-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. Je internationale No

PCT/EP 99/01955

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07D301/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 mai 1996 * le document en entier, en particulier page 4, lignes 29-32 *	1-10
X	EP 0 757 043 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 5 février 1997 * le document en entier, en particulier page 2, lignes 35-41, et exemples 17-19 *	1-10
X	EP 0 795 537 A (ENICHEM S.P.A.) 17 septembre 1997 voir le document en entier	1-10
	-/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Allard, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. le Internationale No

PCT/EP 99/01955

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHÉ S.P.A.) 5 août 1987 cité dans la demande * le document en entier, en particulier page 4, lignes 10-23 * ---	1-10
X	CLERICI M G ET AL: "Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite" JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 140, no. 1, 1 mars 1993, pages 71-83, XP000562771 * le document en entier, en particulier page 75, tableau 4, et page 77, 2ème paragraphe du texte * -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

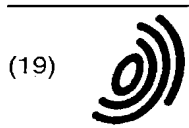
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. le Internationale No

PCT/EP 99/01955

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 712852 A	22-05-1996	US 5646314 A	08-07-1997
		CA 2162410 A	17-05-1996
		CN 1131152 A	18-09-1996
		JP 8225556 A	03-09-1997
EP 757043 A	05-02-1997	DE 19528219 A	06-02-1997
		BR 9603245 A	28-04-1998
		CA 2182436 A	02-02-1997
		CN 1147510 A	16-04-1997
		JP 9118671 A	06-05-1997
		SG 42428 A	15-08-1997
		US 5675026 A	07-10-1997
EP 795537 A	17-09-1997	IT MI960476 A	12-09-1997
EP 230949 A	05-08-1987	AT 78475 T	15-08-1992
		DE 3780476 A	27-08-1992
		GR 3005253 T	24-05-1993
		JP 2118264 C	06-12-1996
		JP 8016105 B	21-02-1996
		JP 62185081 A	13-08-1987
		US 4824976 A	25-04-1989
		US 4937216 A	26-06-1990

(2)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 072 600 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication: **31.01.2001 Bulletin 2001/05**
(51) Int. Cl.⁷: **C07D 301/12**
(21) Application number: **00202658.1**
(22) Date of filing: **24.07.2000**

<p>(84) Designated Contracting States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE Designated Extension States: AL LT LV MK RO SI</p> <p>(30) Priority: 27.07.1999 IT MI991658</p> <p>(71) Applicant: Enichem S.p.A. 20097 S. Donato Milanese (Milano) (IT)</p>	<p>(72) Inventors: • Paparatto, Giuseppe 20092 Cinisello Balsamo, Milan (IT) • Forlin, Anna 35010 Vigonza, Padova (IT) • Tegon, Paolo 30030 Oriago, Venezia (IT)</p> <p>(74) Representative: De Gregori, Antonella Ing. Barzano & Zanardo Milano S.p.A. Via Borgonuovo 10 20121 Milano (IT)</p>
---	---

(54) **Process for the preparation of Epoxides**

(57) A continuous process is described for the preparation of olefin oxides by direct epoxidation of an olefin with hydrogen peroxide, or compounds capable of producing hydrogen peroxide under the reaction conditions, in a solvent medium, in the presence of a catalytic system consisting of a zeolite containing titanium and a buffer system with a pH controlled within the values of 5.5 to 8.0, consisting of a nitrogenated base and a salt thereof with an organic or inorganic acid.

The process allows high conversions and selectivities of the olefin into the corresponding oxide with a catalytic activity stable over a period of time.

EP 1 072 600 A1

Description

[0001] The present invention relates to a continuous process for the preparation of epoxides.

[0002] More specifically, the present invention relates to a continuous process for the preparation of propylene oxide by direct epoxidation of propylene with hydrogen peroxide, or compounds capable of producing hydrogen peroxide under the reaction conditions, in a solvent medium, in the presence of a catalytic system consisting of a zeolite containing titanium and a buffer system with a pH controlled within values of 5.5 to 8.0, consisting of a nitrogenated base and a salt thereof with an organic or inorganic acid.

[0003] Epoxides, or olefin oxides, are intermediates useful for the preparation of a wide variety of compounds. For example epoxides can be used for the production of glycols, condensation polymers such as polyesters, or for the preparation of intermediates useful in the synthesis of polyurethane foams, elastomers, seals and similar products.

[0004] The use of zeolitic compounds with an MFI structure containing titanium atoms (TS-1) as catalysts in the direct epoxidation reactions of olefin compounds with hydrogen peroxide, is known in literature (EP-100,119).

[0005] However, the acidity which characterizes these catalysts contributes, together with the possible acidity present in the homogeneous phase, to catalyzing consecutive solvolytic reactions on the epoxide with the opening of the ring. This leads to an increase in production costs for both the decrease in yield to epoxide and for the separation of the by-products formed.

[0006] To overcome these disadvantages, processes have been proposed in the art for improving the catalytic performances of these zeolitic compounds by appropriate activation treatment.

[0007] For example, the patent EP-230,949 describes an epoxidation process which uses, as catalyst, a titanium silicalite treated, before or during the epoxidation reaction, with a neutralizing agent selected from organic derivatives of silicon of the type $X-Si(R)_3$ or hydrosoluble substances deriving from cations of group I and II with a different base strength.

[0008] The patent EP-712,852 relates to an epoxidation process of olefins in the presence of titanium-silicalite which uses as neutralizing agent a non base salt selected from lithium chloride, sodium nitrate, potassium sulfate and ammonium phosphate. Under these conditions the maximum selectivity obtained is in the order of 93%.

[0009] The patent U.S. 5,675,026 describes an epoxidation process which uses as catalyst a titanium-silicalite treated, before or during the reaction, with a neutral or acid salt, selected from Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 or NaH_2PO_4 .

[0010] Operating according to these known processes, propylene oxide is obtained with a good yield and selectivity.

[0011] These processes, however, have disadvantages deriving from the fact that these catalytic systems have a short duration of the catalytic cycle and consequently require frequent regeneration.

[0012] This creates considerable problems from both a technical and economic point of view, above all when the epoxidation process is carried out in continuous.

[0013] In fact, a lowering in the production yield of the epoxide and a reduction in the catalytic activity during the subsequent regeneration phases, have been observed.

[0014] It has now been found that it is possible to overcome the disadvantages of the known art described above by means of the process of the present invention, which is based on the use of a buffer system with a pH controlled within the values of 5.5 and 8.0 and which is such that the pH of the reaction system ranges within the above values.

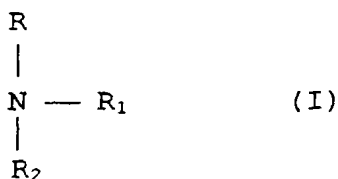
[0015] The use of this buffer system has substantial advantages, and in particular:

(i) it allows the catalytic activity to be kept stable over a period of time, reducing the frequency of the regeneration cycles of the catalyst to the minimum; and

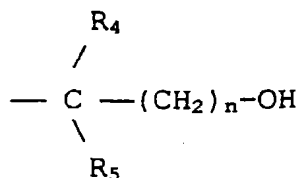
(ii) it allows the preparation of epoxides with high yields and selectivities.

[0016] In accordance with this, the present invention relates to a continuous process for the preparation of epoxides by direct oxidation of an olefin with hydrogen peroxide, or compounds capable of producing hydrogen peroxide under the reaction conditions, in a solvent medium, in the presence of a catalytic system consisting of a synthetic zeolite containing titanium atoms and a buffer system with a pH controlled within the values of 5.5 and 8.0, consisting of a nitrogenated base and a salt thereof with an organic or inorganic acid.

[0017] The nitrogenated base is selected from compounds having general formula (I)



wherein: R, R₁ and R₂, the same or different, can be H, an alkyl group with C₁-C₁₀ carbon atoms, a -COR₃ group wherein R₃ is an alkyl group with C₁-C₁₀ carbon atoms or NH₂, or a



group wherein n is a number from 1 to 10 and R₄ and R₅ are H or C₁-C₁₀ alkyl groups.

[0018] Preferred compounds having formula (I) are: ammonia, methylamine, ethylamine, diethylamine, trimethylamine, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, n-propylamine.

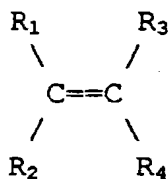
[0019] Organic acids which can be used for the purposes of the present invention can be selected from carboxylic acids, such as acetic acid, formic acid, propionic or butyric acid and their derivatives, such as for example oxyacids such as glycol acid and α-lactic acid.

[0020] The inorganic acids are selected from sulfuric and phosphoric acid.

[0021] Sulfuric acid, acetic acid and formic acid are particularly preferred for the purposes of the present invention.

[0022] The olefin compounds which can be used in the process of the present invention can be selected from organic compounds having at least one double bond and can be linear or branched aliphatic, aromatic, alkylaromatic and cyclic. They are preferably olefin hydrocarbons having from 2 to 30 carbon atoms in the molecule and containing at least one double bond.

[0023] Examples of olefins suitable for the purposes of the present invention are selected from those having general formula (II)



wherein: R₁, R₂, R₃ and R₄, the same or different, can be H, an alkyl radical with from 1 to 20 carbon atoms, an aryl radical, an alkylaryl radical with from 7 to 20 carbon atoms, a cycloalkyl radical with from 6 to 10 carbon atoms, an alkyl-cycloalkyl radical with from 7 to 20 carbon atoms. The radicals R₁, R₂, R₃ and R₄, can form, in pairs, saturated or unsaturated rings. These radicals may additionally contain halogen atoms, nitro, nitrile, sulfonic groups and relative esters, carbonyl, hydroxyl, carboxyl, thiol, amine and ether groups.

[0024] Examples of olefins which can be epoxidated with the process of the present invention are: ethylene, propylene, allyl chloride, allyl alcohol, butenes, pentenes, hexenes, octeneheptenes-1, 1-tridecene, mesityl oxide, isoprene, cyclo-octene, cyclohexene or bicyclic compounds such as norbornenes, pinenes, etc. The olefins can carry the above substituents both on the unsaturated carbon atoms and on different positions.

[0025] The oxidizing agent used in the process of the present invention is hydrogen peroxide (H₂O₂) or a compound which is capable of generating H₂O₂ under the epoxidation conditions.

[0026] An aqueous solution of hydrogen peroxide is preferably used, at a minimum concentration of 1% by weight,

preferably with a titer greater than or equal to 35% by weight.

[0027] The quantity of hydrogen peroxide with respect to the olefin is not critical, but a molar ratio olefin/H₂O₂ ranging from 10:1 to 1:10, preferably from 6:1 to 1:2, is preferably used.

[0028] The epoxidation reaction can be carried out in one or more solvents liquid at the epoxidation temperatures.

5 Solvents of a polar nature are typically used, such as alcohols (methanol, ethanol, isopropyl alcohol, t-butyl alcohol, cyclohexanol), hydro-alcohol mixtures, ketones (for example acetone, methyl ethyl ketone, acetophenone), ethers (tetrahydrofuran, butyl ether), aliphatic and aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, esters.

[0029] Methanol and, among the ketones, acetone, are preferably used. A mixture of methanol/water with a weight ratio ranging from 50/50 to 99/1, is particularly preferred.

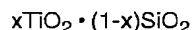
10 [0030] The catalyst which can be used in the process of the present invention is selected from those generally known by the name of titanium-silicalites.

[0031] For example titanium-silicalites with an MFI structure can be used, described in the patent U.S. 4,410,501 which also specifies their structural characteristics.

15 [0032] Titanium-silicalites can also be used, in which part of the titanium is substituted by other metals, such as boron, aluminum, iron or gallium. These substituted titanium silicalites and the methods for their preparation are described in European patent applications 226,257, 226,258 and 266,825.

[0033] It is also possible to use titanium silicalites with a MEL or intermediate MFI/MEL structure described in Belgian patent 1,001,038. Other titanium-silicalites can be selected from beta zeolites containing titanium and having a BEA structure, described in Spanish patent 2,037,596, ZSM-12 containing titanium and optionally aluminum, described
20 in "Journal of Chemical Communications, 1992, page 745).

[0034] The preferred catalyst according to the present invention is titanium-silicalite having the general formula:



25 wherein: x represents a number ranging from 0.0001 to 0.04, the value of x preferably ranging from 0.01 to 0.025, and described, for example, in U.S. patents 4,410,501, 4,824,976, 4,666,692, 4,656,016, 4,859,785, 4,937,216.

[0035] The quantity of catalyst used in the process of the present invention is not critical; it is selected however in such a way as to allow the epoxidation reaction to be completed in the shortest time possible.

30 [0036] The quantity of catalyst is generally selected in relation to various parameters, such as the reaction temperature, the reactivity and concentration of the olefins, the concentration of hydrogen peroxide, the type and composition of the solvent, the catalytic activity and type of reactor or reaction system used.

[0037] The quantity of catalyst typically ranges from 1 to 15% by weight with respect to the reaction mixture, preferably from 4 to 10% by weight.

35 [0038] The catalyst can be used in the form of powder, pellets, microspheres, extruded product or other convenient physical forms.

[0039] The temperature used in the process of the present invention generally ranges from 20 to 150°C, preferably from 40 to 100°C. The operating pressure is that which allows the olefin to be maintained in liquid phase at the preset reaction temperature. The operating pressure is generally higher than atmospheric pressure when gaseous olefins are used.

40 [0040] The epoxidation process of the present invention can be carried out in batch, semi-continuous or, preferably, in continuous.

[0041] Various types of reactor can be used in the process of the present invention, for example a slurry reactor or a fixed-bed reactor.

45 [0042] The epoxidation process is preferably carried out in continuous, by feeding into a reaction zone containing the catalyst: hydrogen peroxide, the solvent, preferably methanol/water, propylene and an aqueous buffer solution having the composition and pH defined above, so that the pH is controlled in the reactor within values ranging from 5.5 to 8.0, preferably within values ranging from 6 and 7.0.

[0043] Conversion refers to the quantity of hydrogen peroxide which reacts during the epoxidation reaction with respect to the quantity charged into the reactor.

50 [0044] Selectivity refers to the number of moles of epoxide produced per moles of reacted hydrogen peroxide.

[0045] The epoxidation product obtained with the process of the present invention is separated and recovered from the reaction mixture using conventional techniques such as fractionated distillation.

[0046] The following examples have the sole purpose of describing the present invention in greater detail and should in no way be considered as limiting its scope.

Example 1 (comparative)

Oxidation of propylene

5 [0047] The epoxidation reaction is carried out in a stirred, 1.5 litre, AISI 316L steel reactor, equipped with a thermostat-regulation system, level control, pressure control and filter for continuously removing the solution, maintaining the catalyst in the reactor.

[0048] 760 g of a solution of methanol/water (93/7) and 40 g of titanium silicalite TS-1 (EniChem, with a titanium content equal to 2.05% by weight) are initially charged. After thermostat-regulating the system at 50°C and pressurizing
10 with propylene to 12 bar, the following products are then fed in continuously by means of pumps:

1. 1970 g/hour of a solution of methanol/water 92.8/7.2 by weight
2. 230 g/hour of an aqueous solution of H₂O₂ at 35% by weight
3. propylene
- 15 4. 100 g/hour of water.

[0049] The overall reaction mixture in the feeding (without propylene) is equal to 2300 g/hour and its composition is the following:

H₂O₂ 3.5%, H₂O 17%, MeOH 79.5%.

20 The pressure in the reactor is maintained at 12 bar, feeding propylene.

[0050] The reaction trend is followed by taking samples every two hours and determining the residual H₂O₂ by titration with sodium thiosulfate and the reaction products by gaschromatography. The pH of the reaction mixture is determined on the liquid effluent leaving the reactor after partially degassing the propylene.

[0051] The results are shown in table 1.

Table 1

Time (hrs)	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
6	94	65	4.5
16	88	78	4.5
30	85	85	4.5

35 Example 2 (comparative)

[0052] The reaction is carried out under the same conditions as example 1, but using a reaction temperature equal to 60°C.

The results are indicated in table 2.

Table 2

Time (hrs)	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
6	90	67	4.5
16	82	75	4.5
30	75	80	4.5

50 Example 3

[0053] The reaction is carried out as described in example 2, but feeding in continuous (100 g/hour) an aqueous buffer solution containing 0.048% of NH₃ and 0.12% of (NH₄)₂SO₄ instead of water. The results are shown in table 3.

Table 3

Reaction hours	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
16	97	96.8	6.1
30	96	97.2	6.0
60	94	97.6	6.1
100	94	98.1	5.9

Example 4

[0054] The same procedure is adopted as in example 2, but feeding (100 g/hour) an aqueous buffer solution containing 0.048% of NH₃ and 0.12% of ammonium acetate (CH₃COONH₄).

[0055] The results are shown in table 4.

Table 4

Reaction Hours	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
16	97	96.2	6.5
60	95.5	97.8	6.5
100	94.8	98.1	6.4
300	95.1	98.5	6.5

Example 5

[0056] The same procedure is adopted as in example 2, but feeding (100 g/hour) an aqueous buffer solution containing 0.048% of NH₃ and 0.10% of ammonium formate (HCOONH₄).

[0057] The results are shown in table 5.

Table 5

Time (hours)	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
16	98.0	96.2	6.4
60	96.2	96.8	6.3
100	95.2	97.2	6.3
400	95.1	98.0	6.3
600	95.0	98.1	6.3

[0058] From the data indicated in tables 3, 4 and 5, high conversion and selectivity values are observed together with a stability in the catalyst activity.

Example 6 (comparative)

[0059] The same procedure is adopted as in example 2, but feeding (100 g/hour) an aqueous solution containing 0.10% of sodium acetate. The results are shown in table 6.

Table 6

Time (hours)	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
6	96	84	5.8
16	94	91	6.0
30	87	96	6.2
60	75	95	6.0

[0060] From the values indicated in the table, a deterioration in the catalyst over a period of time, is observed.

Example 7 (comparative)

[0061] The same procedure is adopted as in example 2, but feeding 100 g/hour of an aqueous solution containing 0.10% of NaNO₃. The results are shown in table 7.

Table 7

Time (hrs)	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
6	92	71	4.5
16	87	82	4.4
30	84	86	4.5

Example 8 (comparative)

[0062] The same procedure is adopted as in example 2, but feeding 100 g/hour of an aqueous solution containing 0.04% of NaOH. The results are shown in table 8.

Table 8

Time (hrs)	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
6	85	93	6.6
16	65	98	7.3

Example 9 (comparative)

[0063] The same procedure is adopted as in example 2, but feeding 100 g/hour of an aqueous solution containing 0.2% of NaCl. The results are shown in table 9.

Table 9

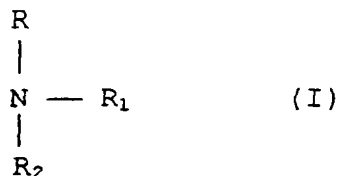
Time (hrs)	H ₂ O ₂ conversion %	PO selectivity %	Reaction pH
6	90	78	4.5
16	85	84	4.5

Claims

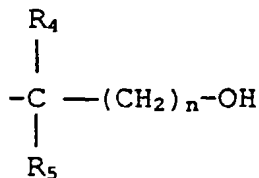
1. A continuous process for the preparation of olefin oxides by the direct epoxidation of an olefin with hydrogen peroxide, or compounds capable of producing hydrogen peroxide under the reaction conditions, in a solvent medium,

in the presence of a catalytic system consisting of a zeolite containing titanium atoms and a buffer system with a pH controlled within values ranging from 5.5 to 8.0, consisting of a nitrogenated base and a salt thereof with an organic or inorganic acid.

2. The process according to claim 1, wherein the nitrogenated base is selected from compounds having general formula (I)

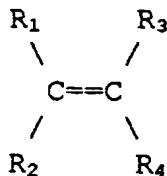


wherein: R, R₁ and R₂, the same or different, can be H, an alkyl group with C₁-C₁₀ carbon atoms, a -COR₃ group wherein R₃ is an alkyl group with C₁-C₁₀ carbon atoms or NH₂, or a



group, wherein n is a number ranging from 1 to 10 and R₄ and R₅ are H or C₁-C₁₀ alkyl groups.

3. The process according to claim 2, wherein the nitrogenated base is selected from ammonia, methylamine, ethylamine, dimethylamine, trimethylamine, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, n-propylamine.
4. The process according to claim 1, wherein the organic acids can be selected from carboxylic acids, such as acetic acid, formic, propionic and butyric acid or their derivatives such as glycolic acid and α-lactic acid.
5. The process according to claim 1, wherein the inorganic acids are selected from sulfuric acid and phosphoric acid.
6. The process according to claim 1, wherein the olefin compounds can be selected from organic compounds having at least one double bond and can be linear or branched aliphatic, aromatic, alkylaromatic and cyclic.
7. The process according to claim 6, wherein the olefin compounds are selected from olefin hydrocarbons having from 2 to 30 carbon atoms in the molecule and containing at least one double bond.
8. The process according to claim 7, wherein the olefin compounds are selected from those having general formula (II)



wherein: R₁, R₂, R₃ and R₄, the same or different, can be H, an alkyl radical with from 1 to 20 carbon atoms, an aryl radical, an alkylaryl radical with from 7 to 20 carbon atoms, a cycloalkyl radical with from 6 to 10 carbon atoms, an alkylcycloalkyl radical with from 7 to 20 carbon atoms.

9. The process according to claim 8, wherein the radicals R_1 , R_2 , R_3 and R_4 can form, in pairs, saturated or unsaturated rings.

10. The process according to claim 8, wherein the radicals R_1 , R_2 , R_3 and R_4 can contain substituents selected from halogens, nitro, nitrile, sulfonic groups and relative esters, carbonyl, hydroxyl, carboxyl, thiol amine and ether groups.

11. The process according to claim 1, wherein the olefin is propylene.

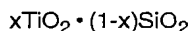
12. The process according to claim 1, wherein the hydrogen peroxide is used as an aqueous solution with a minimum titer of 1% by weight.

13. The process according to claim 12, wherein the hydrogen peroxide is used as an aqueous solution with a titer equal to or higher than 35% by weight.

14. The process according claim 1, wherein the molar ratio between olefin and hydrogen peroxide ranges from 10/1 to 1/10.

15. The process according claim 14, wherein the molar ratio between olefin and hydrogen peroxide ranges from 6/1 to 1/2.

16. The process according to claim 1, wherein the catalyst is selected from titanium silicalites having general formula (III):



wherein: x ranges from 0.0001 to 0.04.

17. The process according to claim 16, wherein the value of x ranges from 0.01 to 0.025

18. The process according to claim 16, wherein in the titanium silicalite part of the titanium is substituted by metals selected from boron, aluminum, iron or gallium.

19. The process according to claim 1, wherein the solvent medium is selected from alcohols, hydro-alcohol mixtures, ketones, ethers, aliphatic and aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, esters or glycols.

20. The process according to claim 19, wherein the alcohols are selected from methanol, ethanol, isopropyl alcohol, t-butyl alcohol, cyclohexanol.

21. The process according to claim 20, wherein the ketones are selected from acetone, methyl ethyl ketone, acetophenone.

22. The process according to claim 19, wherein the ethers are selected from tetrahydrofuran and butyl ether.

23. The process according to claim 19, wherein the solvent medium is a mixture of methanol/water with a weight ratio ranging from 50/50 and 99/1.

24. The process according to claim 1, wherein the epoxidation reaction is carried out at a temperature ranging from 20 to 150°C.

25. The process according to claim 24, wherein the temperature ranges from 40 to 100°C.



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 00 20 2658

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	US 5 591 875 A (CHANG T ET AL) 7 January 1997 (1997-01-07) * the whole document, particularly paragraph bridging columns 4 and 5, and column 5, line 60, to column 6, line 14 *	1-25	C07D301/12
P,X	WO 99 48882 A (SOLVAY (SOCIETE ANONYME)) 30 September 1999 (1999-09-30) * the whole document *	1-25	
D,Y	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 22 May 1996 (1996-05-22) * the whole document, particularly page 4, lines 18-40 *	1	
D,A	EP 0 757 043 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 5 February 1997 (1997-02-05) * the whole document *	1	
P,Y	WO 00 17178 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY L.P. ET AL) 30 March 2000 (2000-03-30) * the whole document *	1-25	
P,Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200007 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 2000-075359 XP002151674 & JP 11 309378 A (ASAHI KASEI KOGYO KK ET AL), 9 November 1999 (1999-11-09) * abstract *	1-25	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) C07D
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 1 November 2000	Examiner Allard, M
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 1503 03/02 (P04C01)

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 20 2658

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

01-11-2000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5591875 A	07-01-1997	CA 2182434 A	03-02-1997
		CN 1149053 A	07-05-1997
		EP 0757045 A	05-02-1997
		JP 9118672 A	06-05-1997
		RU 2140415 C	27-10-1999
		SG 42429 A	15-08-1997
WO 9948882 A	30-09-1999	BE 1011851 A	01-02-2000
		AU 3035999 A	18-10-1999
EP 712852 A	22-05-1996	US 5646314 A	08-07-1997
		CA 2162410 A	17-05-1996
		CN 1131152 A	18-09-1996
		JP 8225556 A	03-09-1996
EP 757043 A	05-02-1997	DE 19528219 A	06-02-1997
		BR 9603245 A	28-04-1998
		CA 2182436 A	02-02-1997
		CN 1147510 A	16-04-1997
		JP 9118671 A	06-05-1997
		KR 189031 B	01-06-1999
		SG 42428 A	15-08-1997
		US 5675026 A	07-10-1997
WO 0017178 A	30-03-2000	US 6037484 A	14-03-2000
		AU 6193299 A	10-04-2000
JP 11309378 A	09-11-1999	NONE	

EPO FORM P459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

(3)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 085 017 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.03.2001 Patentblatt 2001/12

(51) Int. Cl.⁷: **C07D 301/12**

(21) Anmeldenummer: **00118709.5**

(22) Anmeldetag: **30.08.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.09.1999 DE 19944839**

(71) Anmelder:

**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder: **Thiele, Georg, Dr.**

63450 Hanau (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Epoxidierung von olefinischen Verbindungen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalits als Katalysator.

Erfindungsgemäß wird eine Base direkt oder im Gemisch mit einem oder mehreren Einsatzstoffen unter pH-Kontrolle in den Epoxidierungsreaktor eingetragen, wobei im Reaktionsgemisch oder in dem Base enthaltenden Einsatzstoff ein pH-Wert im Bereich von 4 bis 9,5, insbesondere 5 bis 9,5, eingestellt und aufrechterhalten wird. Bevorzugt wird eine wässrig-organische Wasserstoffperoxidlösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 9 eingesetzt und die Epoxidierung an einem Festbettreaktor durchgeführt.

EP 1 085 017 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Epoxidierung von olefinischen Verbindungen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalts als Katalysator.

Stand der Technik

[0002] Aus der EP-B 0 100 118 ist bekannt, dass sich Olefine mit Wasserstoffperoxid epoxidieren und in Gegenwart von Alkoholen in situ zu Glykolethern umsetzen lassen, wenn als Katalysator ein titanhaltiger Zeolith, allgemein als Titansilikalit bezeichnet, eingesetzt wird. Im Hinblick auf die Herstellung von Epoxiden sind die sauren Eigenschaften dieses Katalysators nachteilig, weil ein Teil des gebildeten Epoxids bereits während der Reaktion unter säurekatalysierter Ringöffnung zum Diol oder in Anwesenheit eines Alkohols als Lösungsmittel zu Diolethern weiterreagiert.

[0003] Aus der EP 0 230 949 ist bekannt, dass sich die Epoxid-Ringöffnungsreaktion teilweise unterdrücken läßt, wenn der Katalysator vor und/oder während der Epoxidierungsreaktion mit einem Neutralisierungsmittel neutralisiert wird. In der Patentschrift werden als Neutralisierungsmittel starke Basen wie NaOH und KOH und schwache Basen wie Ammoniak, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate sowie Alkalicarboxylate genannt. Dieses Dokument vermittelt zwar eine Lehre zur Behandlung des Katalysators mit einer Base vor der Epoxidierung, jedoch gibt es keine Anregung, wie der Katalysator während der Epoxidierung neutralisiert werden soll.

[0004] M.G. Clerici, P. Ingallina beschreiben in J. Catal. 140 (1993) 71-83 das gattungsgemäße Verfahren sowie den Einfluss von Säuren, Basen und Salzen auf die katalytische Wirksamkeit des Titansilikalit-Katalysators. Hiernach ist bekannt, dass die Wirkung eines Neutralisierungsmittels auf die katalytischen Eigenschaften stark von der Menge des Neutralisierungsmittels abhängt. Während die Verwendung einer kleinen Menge des Neutralisierungsmittels zu einer Steigerung der Selektivität führt, erfolgt bei zu großer Menge eine Hemmung der katalytischen Aktivität für die Epoxidierung bis hin zur vollständigen Blockierung der Aktivität des Katalysators. Es ist ferner bekannt, dass im Reaktionsmedium anwesende Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit steigern können. Aus H. Gao, G. Lu, J. Suo, S. Li, Appl. Catal. A 138 (1996) 27-38 ist bekannt, dass diese nachteilige Wirkung des Neutralisierungsmittels schon bei geringen Konzentrationen auftritt und daß Konzentrationen an NaOH bzw. KOH von weniger als 600 ppm bereits zu einem starken Verlust an katalytischer Aktivität führen kann.

[0005] Das bekannte Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid und einem Titansilikalkatalysator unter Zusatz von basischen Substanzen hat den Nachteil, dass bisher keine Möglichkeit bekannt ist, im Einzelfall die für die gewünschte selektivitätsverbessernde und gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit nicht oder nur mäßig mindernde Wirkung erforderliche Menge an Neutralisierungsmittel im voraus zu bestimmen. Für die praktische Ausführung der Reaktion hat dies den Nachteil, dass bei der Verwendung eines Neutralisierungsmittels bereits eine geringe Änderung der Qualität der Einsatzstoffe und/oder der Eigenschaften des Katalysators zu einer starken und nicht vorhersehbaren Änderung der Aktivität des Katalysators während der Epoxidierung führen kann. Die zuvor genannten Dokumente geben keine Anregung, wie die Menge der dem System zuzusetzenden Base in engen Grenzen kontrolliert werden kann.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren aufzuzeigen, womit sich die aufgezeigten Nachteile des vorbekannten Verfahrens überwinden lassen. Das Verfahren sollte sich im diskontinuierlichen und insbesondere im kontinuierlichen Betrieb realisieren lassen. Die Erfindung sollte es auch ermöglichen, das Verfahren so durchzuführen, dass bei möglichst hoher Steigerung der Selektivität sich der Umsatz in voraus bestimmbarer Weise verändert.

Gegenstand der Erfindung

[0007] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass sich die Aufgabe dadurch lösen läßt, dass die Zugabe der verwendeten Base zu einem Epoxidationsreaktor pH-überwacht erfolgt und die Menge der Base so gewählt wird, dass für das eingesetzte wasserstoffperoxid oder die eingesetzte Mischung aus Wasserstoffperoxid mit einem oder mehreren Lösungsmitteln ein konstanter, durch einen oder mehrere Testversuche vorherbestimmten pH-Wert resultiert.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines Epoxids, umfassend Epoxidierung einer olefinischen Verbindung mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalkatalysators, wobei eine Wasserstoffperoxid enthaltende Lösung und die olefinische Verbindung als Einsatzstoffe periodisch oder kontinuierlich in einen Epoxidierungsreaktor eingetragen werden und im Verfahren zusätzlich eine Base eingesetzt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Base unter pH-Kontrolle direkt oder im Gemisch mit einem oder mehreren der Einsatzstoffe in den Epoxidierungsreaktor einträgt, die pH-Kontrolle im Reaktionsgemisch oder in dem/den die Base enthaltenden Gemisch/en mit einem Einsatzstoff durchführt und einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9.5 einstellt und im wesentlichen konstant hält. Da der pH-Wert im Reaktionsgemisch maßgeblich die Selektivität und den Umsatz beeinflusst, wird der optimale pH-Wert zuvor durch einen oder mehrere bei unterschiedlichen pH-Werten unter Einsatz gleicher Einsatz-

stoffe durchgeführte Epoxidations-Testversuche mit anschließender Bestimmung der Selektivität und des Umsatzes ermittelt. Durch die Wahl eines geeigneten, konstanten pH-Werts läßt sich die Epoxidselektivität in der Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid mit einem Titansilicatlkatalysator in reproduzierbarer Weise verbessern, während gleichzeitig die Aktivität des Katalysators nur wenig und in reproduzierbarer Weise abnimmt. Bei der Einstellung eines konstanten pH-Werts wirken sich Schwankungen in der Qualität der Einsatzstoffe oder der Zusammensetzung des Katalysators weniger stark auf den Reaktionsverlauf aus als bei der Zugabe einer konstanten Menge des Neutralisierungsmittels.

[0009] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Base einer wässrigen oder wässrig-organischen Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt und der optimale, aus Vorversuchen, etwa einer pH-abhängigen Testreihe ermittelte pH-Wert in der so erhaltenen Lösung eingestellt und konstant gehalten; im Falle der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung liegt der optimale pH-Wert im Bereich von 4 bis 6,5 und im Falle einer organisch-wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit mindestens 50 Gew.-% eines organischen wasserlöslichen Lösungsmittels im Bereich von 5 bis 9,5, wobei sich der pH-Wert auf eine Messung mittels einer Glaselektrode bezieht. Bevorzugt wird eine Einstab-Meßkette aus einer Glaselektrode mit integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode verwendet.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Epoxidierung von aliphatischen, cycloaliphatischen und aliphatisch-aromatischen olefinischen Verbindungen. Bevorzugt werden Olefine mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt, besonders bevorzugt Propen und 1-Buten. Die olefinische Verbindung kann eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten, wie z.B. Hydroxyl, Halogen, Alkoxy oder Carbalkoxy. Allylchlorid und Allylalkohol lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren gut epoxidieren.

[0011] Das Wasserstoffperoxid wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form einer wässrigen Lösung mit einem Wasserstoffperoxidgehalt von 1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-% eingesetzt. Das Wasserstoffperoxid kann in Form der im Handel erhältlichen, stabilisierten Lösungen eingesetzt werden. Ebenso geeignet sind nicht stabilisierte, wässrige Wasserstoffperoxidlösungen, wie sie bei dem Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid erhalten werden. Alternativ hierzu kann Wasserstoffperoxid auch als organisch-wässrige Lösung oder organische Lösung eingesetzt werden. Bevorzugt wird dem Epoxidationsreaktor eine mit einer Base versetzte und pH-kontrollierte wässrige oder wässrig-organische Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt.

[0012] Als Katalysator eignen sich insbesondere kristalline, titanhaltige Zeolithe der Zusammensetzung $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ mit x von 0.001 bis 0.05 und einer MFI- bzw. MEL-Kristallstruktur, bekannt als Titansilicalit-1 und Titansilicalit-2. Der Titansilicalitkatalysator kann als Pulver oder als verformter Katalysator in Form von Granulaten, Extrudaten oder Formkörpern eingesetzt werden. Zur Formgebung kann der Katalysator 1 bis 99 % eines Bindemittels oder Trägermaterials enthalten, wobei alle Bindemittel und Trägermaterialien geeignet sind, die unter den zur Epoxidierung angewandten Reaktionsbedingungen nicht mit Wasserstoffperoxid oder dem Epoxid reagieren. Bevorzugt werden Granulate entsprechend EP-A 0 893 158 oder Extrudate mit einem Durchmesser von 1 bis 5 mm eingesetzt.

[0013] Als Lösungsmittel geeignet sind alle Lösungsmittel, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht oder nur in geringem Maß durch Wasserstoffperoxid oxidiert werden und sich mit mehr als 10 Gew.-% in Wasser lösen. Bevorzugt werden Lösungsmittel, die mit Wasser unbegrenzt mischbar sind. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol oder tert-Butanol; Glykole wie z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol; cyclische Ether wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan oder Propylenoxid; Glykolether wie z.B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether oder die Propylenglykolmonomethylether und Ketone wie z.B. Aceton oder 2-Butanon. Bevorzugt wird Methanol als Lösungsmittel zugesetzt.

[0014] Als Basen können für das erfindungsgemäße Verfahren alle Stoffe eingesetzt werden, durch deren Zusatz der pH-Wert auf den erforderlichen Wert angehoben werden kann. Geeignete Basen sind Alkalimetallhydroxide, Ammoniak, Alkalimetallcarbonate, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammoniumhydrogencarbonat und Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren. Ebenfalls geeignet sind Alkalimetall- und Ammoniumsalze von mehrbasisigen Mineralsäuren wie z.B. Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure. Bevorzugt werden wässrige Lösungen der Base eingesetzt, besonders bevorzugt wässrige Lösungen von NaOH, LiOH oder Ammoniak. Gemäß einer weiteren Alternative handelt es sich bei der zur pH-Einstellung verwendeten Base um ein Puffergemisch, wie Borax/HCl, Borax/NaOH, $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$.

[0015] Für die Einstellung des pH-Werts eignen sich alle physikalischen Größen und Meßverfahren, die einen vom pH-Wert in reproduzierbarer Weise abhängigen und sich mit dem pH-Wert verändernden Meßwert liefern. Bevorzugt wird eine potentiometrische Messung mit einer Glaselektrode eingesetzt, die ein pH-abhängiges Potential aufweist. Geeignet sind handelsübliche pH-Meßgeräte, bei denen das Potential direkt auf einer Skala in pH-Einheiten angezeigt wird und Elektroden, die bei den wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen bzw. deren Mischungen mit dem Lösungsmittel ein stabiles und reproduzierbares Potential liefern. Durch den Gehalt an Wasserstoffperoxid und gegebenenfalls Lösungsmittel tritt an der Glaselektrode neben dem pH-abhängigen Potential zusätzlich ein Konzentrationspotential auf. Der mit einem handelsüblichen pH-Gerät gemessene pH-Wert weicht deshalb um einen konstanten Betrag vom tatsächlichen pH-Wert, d.h. dem dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, ab, wobei der Betrag in

reproduzierbarer Weise vom Mischungsverhältnis von Wasser, Wasserstoffperoxid und gegebenenfalls Lösungsmittel abhängt. Für wässrige Wasserstoffperoxidlösungen ist diese Abweichung der pH-Messung mit einer Glaselektrode gegenüber dem tatsächlichen pH-Wert aus J. R. Kolczynski, E. M. Roth, E. S. Shanley, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 531-533 bekannt.

5 **[0016]** Der für die Erzielung des erfindungsgemäßen Vorteils einzustellende pH-Wert hängt von der Zusammensetzung der Mischung aus Wasserstoffperoxid, Wasser und optional Lösungsmittel ab und läßt sich, wie die Beispiele belegen, in einfacher Weise durch eine Versuchsreihe bestimmen, bei der der pH-Wert variiert wird. Bei einer pH-Messung mit Glaselektrode wird der erfindungsgemäße Effekt bei Zugabe der Base zu einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit einem Gehalt zwischen 30 und 50 Gew.-% in der Regel erreicht, wenn der pH-Wert um 1 bis 4 pH-Einheiten angehoben wird und der vom Meßgerät angezeigte pH-Wert nach Zugabe der Base zwischen 4 und 6.5 liegt. In gleicher Weise wird der erfindungsgemäße Effekt bei Zugabe der Base zu einer Mischung aus wässrigem Wasserstoffperoxid und Methanol in der Regel erreicht, wenn der pH-Wert um 1 bis 6 pH-Einheiten angehoben wird und der vom Meßgerät angezeigte pH-Wert nach Zugabe der Base zwischen 5 und 9.5 liegt.

15 **[0017]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen wird bei einer Temperatur von -10 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C durchgeführt. Das Olefin wird vorzugsweise im Überschuß zu Wasserstoffperoxid eingesetzt um einen weitgehenden Wasserstoffperoxidumsatz zu erreichen, wobei das molare Verhältnis von Olefin zu Wasserstoffperoxid gleich/größer 1 ist und vorzugsweise im Bereich von 1.1 bis 10 liegt. Bei Zusatz eines organischen Lösungsmittels wird die Lösungsmittelmenge vorzugsweise so gewählt, daß in der Reaktionsmischung nur eine flüssige Phase vorliegt. Bevorzugt wird das Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 1 bis 20 relativ zur eingesetzten Wasserstoffperoxidmenge zugesetzt.

20 **[0018]** Die eingesetzte Katalysatormenge kann in weiten Grenzen variiert werden und wird vorzugsweise so gewählt, dass unter den angewandten Reaktionsbedingungen innerhalb von 1 min bis 5 h ein Wasserstoffperoxidumsatz um 90 %, vorzugsweise mehr als 95 % erreicht wird.

25 **[0019]** Wird ein Olefin umgesetzt, dessen Siedepunkt bei Normaldruck unterhalb der gewählten Reaktionstemperatur liegt, dann wird die Reaktion bevorzugt unter Druck und unter einer Atmosphäre durchgeführt, die im wesentlichen aus dem dampfförmigen Olefin besteht; ein Olefin-Partialdruck im Bereich von 0.1 bis 1 MPa ist geeignet. Der Druck wird dabei besonders bevorzugt zwischen 50 und 100 % des Sättigungsdampfdrucks des Olefins bei der Reaktionstemperatur gewählt.

30 **[0020]** In einer Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator während der Epoxidierungsreaktion in der Reaktionsmischung suspendiert. In diesem Fall kann die pH-Einstellung des Wasserstoffperoxids bzw. der Mischung aus Wasserstoffperoxid und Lösungsmittel wahlweise vor oder nach der Zugabe des Katalysators erfolgen. Wenn die Epoxidierungsreaktion in einem durchmischten Reaktor, z.B. einem Rührkessel oder einem Schlaufenreaktor durchgeführt wird, kann die pH-Messung wahlweise auch im Reaktor erfolgen und die Base zur Einstellung des pH-Werts direkt zur Reaktionsmischung gegeben werden.

35 **[0021]** In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator in Form einer Schüttung oder Packung in einem Rohrreaktor eingesetzt und die Mischung aus Wasserstoffperoxid, Olefin und optional Lösungsmittel über diese Packung geleitet. Bei unter den Reaktionsbedingungen gasförmigen Olefinen wird vorzugsweise zusätzlich noch gasförmiges Olefin und gegebenenfalls zusätzlich ein inertes Gas eingespeist, wobei das gasförmige Olefin oder Olefin-Gas-Gemisch bevorzugt im Gegenstrom zur flüssigen Mischung geführt wird. Das gasförmige Olefin oder Olefin-Gas-Gemisch wird dabei bevorzugt von unten nach oben durch den Reaktor geführt, so dass es in Form von Blasen in der entgegenströmenden Lösung dispergiert wird. Die Menge des Gasstroms wird dabei so gewählt, dass am Ende des Reaktors nicht umgesetztes, gasförmiges Olefin oder bei vollständigem Umsatz das Inertgas entnommen wird und mit diesem Gasstrom der durch Zersetzung von Wasserstoffperoxid im Reaktor gebildete molekulare Sauerstoff aus dem Reaktor ausgetragen wird.

45 **[0022]** Wenn der Katalysator in Form einer Schüttung oder Packung eingesetzt wird, kann er außerdem vor Beginn der Epoxidierungsreaktion konditioniert werden, indem Wasser, optional in Mischung mit einem Lösungsmittel und/oder Wasserstoffperoxid, durch Zusatz einer Base auf einen konstanten pH-Wert eingestellt und über den Katalysator geleitet wird.

50 **[0023]** Die zuvor genannte Blasenfahrweise eignet sich sowohl für die erfindungsgemäße Epoxidierung unter pH-Kontrolle als auch für andere gattungsgemäße Verfahren, etwa solchen, in welchen der Katalysator neutralisiert wird oder in welchen selektivitätsmindernde saure Funktionen des Katalysators durch chemische Umsetzung neutralisiert sind.

55 **[0024]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine kontinuierliche Betriebsweise, ohne dass die Selektivität und Ausbeute (H_2O_2 -Umsatz) durch Qualitätsschwankungen in den Einsatzstoffen negativ beeinflusst werden. Durch die erfindungsgemäße pH-kontrollierte separate Zudosierung einer Base während der Epoxidation erübrigt sich eine Behandlung des Katalysators vor oder während der Epoxidation.

Beispiele

[0025] Für alle Beispiele wird als Katalysator ein Titansilicalit-Granulat verwendet, das nach dem in der EP 0 893 158, Beispiel 3 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde. Die angegebenen Propylenoxidselektivitäten (PO-Selektivität) wurden als das Verhältnis der Konzentration von Propylenoxid zur Summe der Konzentrationen der Produkte Propylenoxid, 1-Methoxypropanol, 2-Methoxypropanol und 1,2-Propandiol berechnet.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0026] In einem thermostatisierten Laborautoklav mit Begasungsrührer werden 300 g Methanol bei 60 °C unter Propylenatmosphäre vorgelegt und bei 5 bar Überdruck mit Propylen gesättigt. Dann wird unter Rühren eine Mischung aus 518 g 50.7 Gew.-% Wasserstoffperoxid (destilliert), 2586 g Methanol, 125 g MTBE (tert-Butylmethylether), 253 g Wasser und 10 g Titansilicalit mit einer Rate von 290 g/h zudosiert. Gleichzeitig wird über ein Ventil so viel Reaktionsmischung entnommen, daß das Gewicht des Reaktorinhalts konstant blieb. Während der Dosierung wird über einen Druckregler Propylen nachdosiert, um den Druck im Reaktor konstant zu halten. In regelmäßigen Abständen wird in der entnommenen Reaktionsmischung der Wasserstoffperoxidgehalt durch Redox titration und der Gehalt an Propylenoxid, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-1-propanol und 1,2-Propandiol durch GC bestimmt. Nach 4 h wird ein stationärer Betriebszustand erreicht. Tabelle 1 zeigt den Wasserstoffperoxidumsatz und die Propylenoxidselektivität im stationären Betriebszustand.

[0027] Für das eingesetzte Wasserstoffperoxid wurde mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode ein pH-Wert von 2.8 gemessen. Korrigiert um das Konzentrationspotential für 50.7 Gew.-% Wasserstoffperoxid ergibt sich ein tatsächlicher pH-Wert von 4.6.

Beispiele 2 bis 5

[0028] Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß das eingesetzte Wasserstoffperoxid durch Zugabe von 1 N Natronlauge auf den in Tabelle 1 angeführten pH-Wert eingestellt wird, wobei der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode gemessen wird. Nach 4.5 h wird ein stationärer Betriebszustand mit dem Wasserstoffperoxidumsatz und der Propylenoxidselektivität aus Tabelle 1 erreicht.

Tabelle 1

Beispiel	pH des H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
1	2.8	71.0 %	54.9 %
2	4.0	71.4 %	60.7 %
3	4.5	69.5 %	77.1 %
4	4.75	65.3 %	85.2 %
5	5.0	35.3 %	94.2 %

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

[0029] Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß dem eingesetzten Wasserstoffperoxid soviel Natriumnitrat zugesetzt wird, daß es die gleiche Natriumkonzentration aufweist wie das in Beispiel 4 eingesetzt, mit Natronlauge auf pH 4.75 eingestellte Wasserstoffperoxid. Nach 4.5 h wird ein stationärer Betriebszustand mit einem Wasserstoffperoxidumsatz von 69.6 % und einer Propylenoxidselektivität von 68.0 % erreicht.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

[0030] Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß ein anderer Titansilicalitkatalysator verwendet wird, die Reaktionstemperatur 65°C beträgt und eine Mischung aus 708 g 43.1 Gew.-% Wasserstoffperoxid (Rohprodukt aus dem Anthrachinonverfahren), 1743 g Methanol, 51 g MTBE und 35 g Titansilicalit mit einer Rate von 200 g/h zudosiert wird. Nach 4.5 h wird ein stationärer Betriebszustand erreicht. Tabelle 2 zeigt den Wasserstoffperoxidumsatz und die Propylenoxidselektivität im stationären Betriebszustand.

Beispiele 8 bis 11

[0031] Beispiel 7 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß das eingesetzte Wasserstoffperoxid durch Zugabe von 25 Gew.-% wäßrigem Ammoniak auf den in Tabelle 2 angeführten pH-Wert eingestellt wird, wobei der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode gemessen wird. Nach 4 bis 5.5 h wird ein stationärer Betriebszustand mit dem Wasserstoffperoxidumsatz und der Propylenoxidselektivität aus Tabelle 2 erreicht.

Tabelle 2

Beispiel	pH des H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
7	2.42	58.5 %	66.8 %
8	5.15	53.2 %	88.5 %
9	5.35	50.5 %	92.1 %
10	5.55	41.2 %	92.2 %
11	5.75	27.1 %	92.7 %

Beispiele 12 bis 15

[0032] Beispiel 7 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Mischung aus Wasserstoffperoxid, Methanol und MTBE vor Zugabe des Katalysators durch Zusatz von 25 Gew.-% wäßrigem Ammoniak auf den in Tabelle 3 angeführten pH-Wert eingestellt wird, wobei der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode gemessen wird. Nach 4 bis 5.5 h wird ein stationärer Betriebszustand mit dem Wasserstoffperoxidumsatz und der Propylenoxidselektivität aus Tabelle 3 erreicht.

Tabelle 3

Beispiel	pH der H ₂ O ₂ /MeOH-Mischung	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
7	4.39	58.5 %	66.8 %
12	5.46	58.3 %	78.4 %
13	6.81	58.9 %	80.6 %
14	7.22	57.1 %	81.7 %
15	7.69	56.3 %	86.7 %
8	8.12	53.2 %	88.5 %
10	8.23	41.2 %	92.2 %
11	8.66	27.1 %	92.7 %

Beispiele 16 bis 19

[0033] In einem thermostatisierten Rohrreaktor werden 65.7 g Titansilicalitkatalysator in Form von Extrudaten mit 2 mm Durchmesser vorgelegt. Eine Mischung aus 278 g 42.9 Gew.-% Wasserstoffperoxid, 6672 g Methanol und 51 g MTBE wird mit 25 Gew.-% wäßrigem Ammoniak auf den in Tabelle 4 angeführten pH-Wert eingestellt und anschließend bei 3 bar Überdruck und 45°C mit Propen gesättigt. Diese Mischung wird anschließend bei 39°C mit einer Rate von 900 g/h über den Katalysator geleitet. In regelmäßigen Abständen wird in der austretenden Reaktionsmischung der Wasserstoffperoxidgehalt durch Redox titration und der Gehalt an Propylenoxid, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-1-propanol und 1,2-Propandiol durch GC bestimmt. Nach 8 h Betrieb werden der in Tabelle 4 angeführte Wasserstoffperoxidumsatz und Propylenoxidselektivität erreicht.

Tabelle 4

Beispiel	pH der H ₂ O ₂ /MeOH-Mischung	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
16	5.5	94.9 %	62.3 %
17	8.5	74.3 %	78.6 %
18	8.7	65.9 %	86.6 %
19	8.9	56.1 %	92.4 %

Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

[0034] In einem thermostatisierten Rohrreaktor werden 68.0 g Titansilikalitkatalysator in Form von Extrudaten mit 2 mm Durchmesser vorgelegt. Bei 50 °C wird am unteren Ende des Reaktors eine Mischung aus 1334 g 42.9 Gew.-% Wasserstoffperoxid, 6600 g Methanol und 67 g MTBE mit einer Rate von 600 g/h eingespeist. Gleichzeitig werden am unteren Ende des Reaktors 200 g/h gasförmiges Propen zugegeben. Am oberen Ende des Reaktors wird die flüssige Reaktionsmischung und soviel nicht umgesetztes, gasförmiges Propen entnommen, daß ein Überdruck von 15 bar gehalten wird. Von der entnommenen Reaktionsmischung wird in regelmäßigen Abständen der Wasserstoffperoxidgehalt durch Redox titration und der Gehalt an Propylenoxid, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-1-propanol und 1,2-Propan diol durch GC bestimmt. Nach 8 h Betrieb wird der in Tabelle 5 angeführte Wasserstoffperoxidumsatz und Propylenoxidselektivität erreicht.

Beispiele 21 bis 23

[0035] Beispiel 20 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Mischung aus Wasserstoffperoxid, Methanol und MTBE durch Zusatz von 25 Gew.-% wäßrigem Ammoniak auf den in Tabelle 5 angeführten pH-Wert eingestellt wird, wobei der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode gemessen wird. Nach 8 h Betrieb werden der in Tabelle 5 angeführte Wasserstoffperoxidumsatz und Propylenoxidselektivität erreicht.

Tabelle 5

Beispiel	pH der H ₂ O ₂ /MeOH-Mischung	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
20	4.8	96.9 %	81.7 %
21	8.0	96.5 %	87.2 %
22	8.5	93.5 %	94.8 %
23	9.0	90.0 %	94.6 %

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Epoxids, umfassend Epoxidierung einer olefinischen Verbindung mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalitkatalysators, wobei eine Wasserstoffperoxid enthaltende Lösung und die olefinische Verbindung als Einsatzstoffe periodisch oder kontinuierlich in einen Epoxidierungsreaktor eingetragen werden und im Verfahren zusätzlich eine Base eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet,

dass man die Base unter pH-Kontrolle direkt oder im Gemisch mit einem oder mehreren der Einsatzstoffe in den Epoxidierungsreaktor einträgt, die pH-Kontrolle im Reaktionsgemisch oder in dem/den die Base enthaltenden Gemisch/en mit einem Einsatzstoff durchführt und einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9.5 einstellt und im wesentlichen konstant hält.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

dass man die Base einer wässrigen oder wässrigorganischen Wasserstoffperoxidlösung zusetzt und den pH-Wert in der so erhaltenen Lösung einstellt und konstant hält, wobei im Falle der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung der pH-Wert im Bereich von 4 bis 6.5 und im Falle einer organisch-wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit mindestens 50 Gew.-% eines organischen wasserlöslichen Lösungsmittels der pH-Wert im Bereich von 5 bis 9.5 liegt, wobei sich der pH-Wert auf eine Messung mittels einer Glaselektrode bezieht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

dass man die Epoxidierung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels aus der Reihe niederer Alkohole oder/und Ether durchführt, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasserstoffperoxid zu organischem Lösungsmittel im Bereich von 1 zu 1 bis 1 zu 20 liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet.

dass man zur pH-Werteinstellung eine Base aus der Reihe der Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliphosphate, Alkalicarboxylate und Ammoniak verwendet, wobei die Base per se oder als wässrige Lösung eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass man die Epoxidierung in einem mit Titansilikat-Katalysator befüllten Festbettreaktor durchführt, wobei die olefinische Verbindung und eine zwecks pH-Einstellung und Aufrechterhaltung zuvor mit einer Base versetzte wässrige oder wässrig-organische Wasserstoffperoxidlösung im Gleich- oder Gegenstrom durch den Reaktor geleitet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

dass man Propen bei einem Molverhältnis von Propen zu Wasserstoffperoxid im Bereich von gleich/größer 1 bis 10 epoxidiert, wobei die Epoxidierung in Gegenwart von Methanol bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70 °C und einem Propendruck im Bereich von 0.1 bis 1.0 MPa erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass man eine unter Reaktionsbedingungen gasförmige olefinische Verbindung epoxidiert, indem der Festbettreaktor als Blasensäule betrieben wird, wobei die olefinische Verbindung in der entgegenströmenden Lösung dispergiert wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 8709

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 795 537 A (ENICHEM SPA) 17. September 1997 (1997-09-17) * das ganze Dokument *	1-7	C07D301/12
X,D	EP 0 230 949 A (ENIRICERCH SPA ; ENICHEM SINTESI (IT)) 5. August 1987 (1987-08-05) siehe Seite 2, Zeilen 25-30 und Seite 4, Zeilen 10-23	1-7	
X,D	CLERICI M G ET AL: "EPOXIDATION OF LOWER OLEFINS WITH HYDROGEN PEROXIDE AND TITANIUM SILICALITE" JOURNAL OF CATALYSIS, US, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, Bd. 140, Nr. 1, 1. März 1993 (1993-03-01), Seiten 71-83, XP000562771 ISSN: 0021-9517 siehe Seite 77n80 und	1-7	
X	US 5 412 122 A (SAXTON ROBERT J ET AL) 2. Mai 1995 (1995-05-02) * Spalte 8, Zeile 34 - Zeile 55 *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 100 118 A (ANIC SPA) 8. Februar 1984 (1984-02-08) * Seite 5, Zeile 9 - Zeile 12 *	1-7	C07D
P,X	WO 99 48882 A (CATINAT JEAN PIERRE ; SOLVAY (BE); STREBELLE MICHEL (BE)) 30. September 1999 (1999-09-30) * das ganze Dokument *	1-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 30. November 2000	Prüfer Steendijk, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 8709

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0795537 A	17-09-1997	IT MI960476 A	12-09-1997
EP 0230949 A	05-08-1987	IT 1190605 B	16-02-1988
		IT 1190606 B	16-02-1988
		AT 78475 T	15-08-1992
		DE 3780476 A	27-08-1992
		DE 3780476 T	17-12-1992
		ES 2033693 T	01-04-1993
		GR 3005253 T	24-05-1993
		JP 2118264 C	06-12-1996
		JP 8016105 B	21-02-1996
		JP 62185081 A	13-08-1987
		US 4824976 A	25-04-1989
		US 4937216 A	26-06-1990
US 5412122 A	02-05-1995	KEINE	
EP 0100118 A	08-02-1984	IT 1152296 B	31-12-1986
		AT 15883 T	15-10-1985
		CA 1194039 A	24-09-1985
		DE 3360931 D	07-11-1985
		DK 341383 A	29-01-1984
		JP 1663734 C	19-05-1992
		JP 3021533 B	22-03-1991
		JP 59042334 A	08-03-1984
		NO 832719 A,B,	30-01-1984
		US 4476327 A	09-10-1984
WO 9948882 A	30-09-1999	BE 1011851 A	01-02-2000
		AU 3035999 A	18-10-1999

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82